



TITLE:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

AUTHOR(S):

村田, 靖次郎

CITATION:

村田, 靖次郎. 特異な構造をもつ有機分子の電子的性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2019, 2018: 4-4

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241133>

RIGHT:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

研究成果概要

水素結合に誘起された水分子の動的挙動は興味深く、水一分子が関与した水素結合について理論研究が盛んに行われてきた。しかし、外的環境と複雑な水素結合ネットワークを構築するため、実験研究は困難を極める。本研究では、3つのOH基を開口部にもつ水酸化開口フラレンC₆₀誘導体**2**を設計・合成し、その内部空間に水単分子を隔離することで、開口部上のOH基との水素結合の形成・解離に基づく単一水分子の性質に着目した。

H₂O@**1**に対して、CeCl₃存在下、10 equivのNaBH₄を反応させることで、3つのカルボニル基が選択的に還元されたH₂O@**2**を75%の収率で得た (Scheme 1)。単結晶X線構造解析の結果、H₂O@**2**は開口部上に強固な分子内水素結合を形成し、分子間水素結合を介してダイマー化することがわかった。さらに、骨格内部では中心部と開口部付近において内包水分子のディスオーダーが見られ、占有率はそれぞれ0.11(2)、0.81(2)であった。(Figure 1)。分散力を加味した理論計算からも (Figure 2), 2つの異なる水分子の配置が再現され、**2**に内包された水分子は広い内部空間に由来し、開口部上のOH基との間の水素結合の形成・開裂に応答した並進運動を引き起こすことがわかった。

発表論文(謝辞なし)

Hashikawa, Y.; Hasegawa, S.; Murata, Y.

Scheme 1. Synthesis of H₂O@**2**

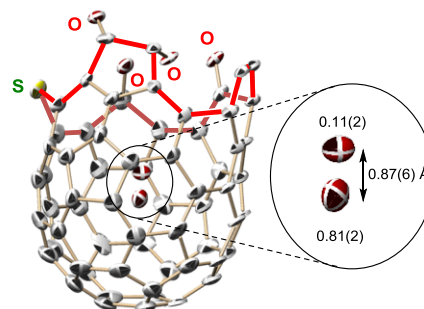
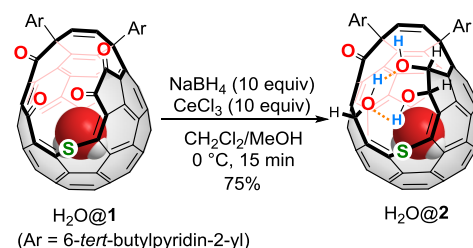


Figure 1. X-ray structure of H₂O@**2**. Aryl groups, solvent molecules, and hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set in 50% probability.

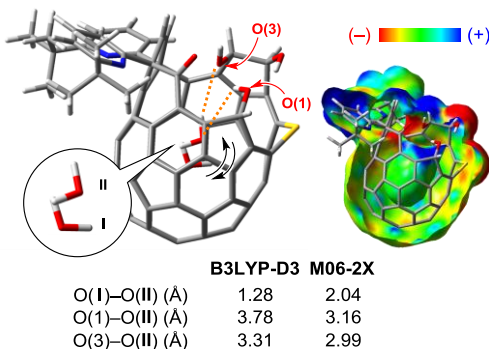


Figure 2. Optimized structures of H₂O@**2** (B3LYP-D3 and M06-2X) and electrostatic potential map of **2** (MP2).